

ADHESIVE LIQUID FOR RUBBER-REINFORCING CORD AND CORD FOR RUBBER REINFORCEMENT

Publication number: JP2005068604 (A)

Publication date: 2005-03-17

Inventor(s): OSHIMA KAZUO; HONDA TOSHIO; SATO TAKAYUKI

Applicant(s): BRIDGESTONE CORP

Classification:

- international: **B60C9/00; D06M11/00; D06M11/155; D06M15/41; D06M15/693; B60C9/00; D06M11/00; D06M15/37; D06M15/693; (IPC1-7): D06M15/41; B60C9/00; D06M11/00; D06M11/155; D06M15/693**

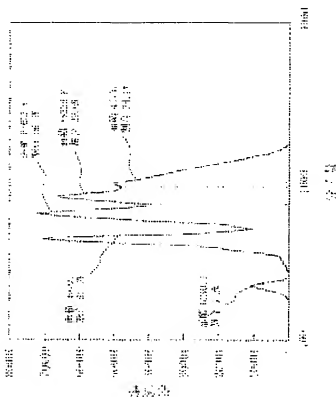
- European:

Application number: JP20030301395 20030826

Priority number(s): JP20030301395 20030826

Abstract of JP 2005068604 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an adhesive liquid for a rubber-reinforcing cord having remarkably suppressed smoke evolution and decreased resorcinol monomer content while keeping the adhesion performance. ; **SOLUTION:** The adhesive liquid for a rubber-reinforcing cord contains a resorcinol-formaldehyde novolak condensate produced by reacting resorcinol with formaldehyde in water in the presence of a molecular weight modifier and an acidic catalyst and having an unreacted resorcinol monomer content of $\leq 15\text{ mass\%}$. The novolak condensate is preferably produced by reacting resorcinol with formaldehyde in water in the presence of a molecular weight modifier and an acidic catalyst and washing the precipitated condensate with a resorcinol washing liquid. ; COPYRIGHT: (C) 2005,JPO&NCIPI



Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

分子量調節剤の存在下、レゾルシンとホルムアルデヒドとを酸性触媒を使用し水中で反応させて得られ、未反応のレゾルシンモノマーの含有率が15質量%以下であるレゾルシンホルムアルデヒドノボラック型縮合物を含むゴム補強コード用接着剤液。

【請求項 2】

前記ノボラック型縮合物中の未反応レゾルシンモノマーの含有率が10質量%以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のゴム補強コード用接着剤液。

【請求項 3】

前記レゾルシンホルムアルデヒドノボラック型縮合物と、レゾルシンと、ホルムアルデヒドと、ラテックスとを含み、前記ノボラック型縮合物中の未反応レゾルシンモノマーの含有率が2~9質量%で、全固形分中の前記ノボラック型縮合物の固形分の割合が25~50質量%であることを特徴とする請求項 1 に記載のゴム補強コード用接着剤液。

【請求項 4】

前記分子量調節剤が陰イオンと陽イオンとからなる塩であって、前記陰イオンがホフマイスター順列において塩素イオン以上の水和性を有し、前記陽イオンが前記順列において一価の場合はナトリウムイオン以上、二価の場合はカルシウムイオン以上の水和性を有することを特徴とする請求項 1 に記載のゴム補強コード用接着剤液。

【請求項 5】

前記分子量調節剤が塩化カルシウムであることを特徴とする請求項 4 に記載のゴム補強コード用接着剤液。

【請求項 6】

前記酸性触媒が塩酸であることを特徴とする請求項 1 に記載のゴム補強コード用接着剤液。

【請求項 7】

前記分子量調節剤の量が前記レゾルシンホルムアルデヒドノボラック型縮合物を得る際のレゾルシン1.0molに対して0.1~10.0molの範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載のゴム補強コード用接着剤液。

【請求項 8】

前記レゾルシンホルムアルデヒドノボラック型縮合物を得る際のホルムアルデヒドの反応量が前記レゾルシン1.0molに対して0.2~0.8molの範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載のゴム補強コード用接着剤液。

【請求項 9】

前記レゾルシンホルムアルデヒドノボラック型縮合物を得る際の反応温度が大気圧下において0~100℃の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載のゴム補強コード用接着剤液。

【請求項 10】

前記レゾルシンホルムアルデヒドノボラック型縮合物が、分子量調節剤の存在下、レゾルシンとホルムアルデヒドとを酸性触媒を使用し水中で反応させて析出した縮合物をレゾルシン洗浄液で洗浄して得たものであることを特徴とする請求項 1 に記載のゴム補強コード用接着剤液。

【請求項 11】

前記レゾルシン洗浄液は、濃度が35~45質量%の塩化カルシウム水溶液であることを特徴とする請求項 10 に記載のゴム補強コード用接着剤液。

【請求項 12】

請求項 1~11 のいずれかに記載のゴム補強コード用接着剤液でディップ処理したことを特徴とするゴム補強用コード。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、タイヤ等に用いられる有機繊維コード-ゴム複合体において、コード-ゴム間の接着に用いる接着剤液及び該接着剤液で処理したゴム補強用コードに関し、特にレゾルシンとホルムアルデヒドとのノボラック型縮合物を含む1浴系接着剤液に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、タイヤ、ホース等のゴム製品には、補強材として有機繊維コードやスチールコードが用いられている。これらゴム補強用コードには、ゴムとの接着性を有することが要求され、一般には、レゾルシン、ホルムアルデヒド、ラテックス混合液を熟成させた所謂RFL（レゾルシン・ホルムアルデヒド・ラテックス）接着剤液に前記コードを浸漬し、150℃以上の高温下で数十秒から数分間乾燥熱処理して、ゴムとの接着性が付与される。

【0003】

ここで、前記RFL接着剤液に、レゾルシンとホルムアルデヒドとをノボラック化反応させて得られる所謂ノボラック型縮合物を添加することにより、コードに更に強固な接着力を付与できることが知られている。

【0004】

特に、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等の芳香族基を含むポリエステル等からなる有機繊維コードは、ゴムとの接着性が悪く、十分な接着性を得るためには、コードに接着剤を2回塗布する（2浴処理）、或いはコードの原系製造時にエポキシ化合物やイソシアネート化合物等を原系に塗布しておく（前処理系）等の工夫がなされている。しかしながら、このような2浴処理又は前処理にはエポキシ等が使われるため、環境問題に配慮する必要がある、また、コード自体が硬くなるため耐疲労性が低下したり、コスト高になるという問題があった。

【0005】

一方、一般にゴムとの接着性に劣るとされるポリエステルコードでも、レゾルシンとホルムアルデヒドとを前縮合させた所謂ノボラック型縮合物を添加したRFL接着剤液で処理することで、実用に耐える接着力を付与できることが知られており、この場合、1回の接着剤液塗布で十分な接着力を付与できるため、簡便性にも優れる。

【0006】

通常、ゴムとの接着性に劣るコードに用いる1浴系の接着剤液は、レゾルシン、ホルムアルデヒド及びラテックスの混合水溶液に微量のアルカリ触媒を加え、常温で熟成させた後、レゾルシンとホルムアルデヒドとをノボラック化反応させて得られる所謂レゾルシンホルムアルデヒド縮合物（RFL縮合物）を添加して作製される。ディップ処理においては、該接着剤液を所謂DIP液として用い、該液にコードを浸漬した後、100～200℃の高温下で数十秒から数分間かけて乾燥し、更に200℃以上の高温下で数十秒から数分間かけてコードを緊張熱処理を行う。この緊張熱処理中にコードに寸法安定性が付与され、且つ熱硬化性樹脂によってゴムとの接着性が付与される。

【0007】

このように、コードにゴムとの接着性を付与するには、100℃以上の高温で処理する必要があるが、この際、DIP液に含まれる固形分の一部が昇華して煙が発生する。特に燃反のような大量のコードをディップ処理の場合には、大量の煙の発生が避けられず、近年の環境重視視気運の中で発煙量の低減が強く求められてきた。ここで、本発明者らがこの発煙成分を詳細に検討したところ、発煙成分の95%以上は水分であるが、煙の核は未反応のレゾルシンモノマーであることが分かった。従って、発煙量の低減には、DIP液中のレゾルシンモノマーの低減が必要である。

【0008】

ゴムとの接着性が良好とされるナイロン、レーヨン、ビニロンコード等では、DIP液としてRFL液と呼ばれるレゾルシン、ホルムアルデヒド及びラテックスからなるDIP液が用いられるが、このようなDIP液の場合は、DIP液の熟成中にレゾルシンとホルムアルデヒドが前縮合するため、レゾルシン単体（モノマー）はさほど残留しておらず、

発煙量も少ない。しかしながら、接着性を上げるため、或いは、ゴムとの接着性が悪いとされるポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等からなるポリエステルコードのゴムとの接着性を確保するために、ノボラック化反応させたレゾルシンホルムアルデヒド縮合物からなる接着剤をDIP液に加えた場合、発煙量が急激に増加してしまう。この発煙量の増大は、前述したように、前記接着剤中に含まれる未反応のレゾルシン(レゾルシンモノマー)に起因する。

【0009】

上述したレゾルシンとホルムアルデヒドとをノボラック化反応させて得られるノボラック型縮合物からなる接着剤は、レゾルシンに軟水を数十%仕込み、室温で溶解後、100℃前後で攪拌しながらホルムアルデヒド水溶液を数十分かけて滴下し、更に数時間攪拌を続け90℃近傍まで冷却したところで、強酸下でのノボラック化反応を停止するために、pH調整剤としてアンモニア水溶液を加えてpHを4程度に調整して作製される。該ノボラック型縮合物としては、例えば、スミカノール700〔商品名、住友化学社製〕が知られており、このようなレゾルシンとホルムアルデヒドとのノボラック型縮合物は、レゾルシン単体(モノマー)と2～10個以下のノボラック型レゾルシン誘導体の混合物とから構成されている。

【0010】

このようなノボラック型縮合物は、分子が直鎖状で且つ1分子中の芳香核数が2～5個の比較的低分子の低核数体を主成分とするため、接着剤処理工程でコードにホットメルトし易く、且つ低分子量の低核数体を主成分とするためコード表面を容易に濡らし、更にコード原系製造時に使用する各種油剤等と比較的よく混合し、拡散が容易であるためコードに高い接着力を付与することができ、また、該ノボラック型縮合物は、ゴムに対しても溶解、拡散することによって接着力を補強する機能も有していた。しかしながら、このようなノボラック型縮合物は、レゾルシンモノマーを十数%～30%程度含有するため、前述のように発煙が多くなるという問題を抱えており、発煙性の低下には各種反応条件を最適化して、レゾルシンモノマーの含有量を下げることがある。

【0011】

一方、従来、このレゾルシンとホルムアルデヒドとのノボラック型縮合物の分子量分布をある程度コントロールできることが知られており、例えば、ホルムアルデヒドとレゾルシンに対するモル比を上げることで、モノマー量、即ち、未反応のレゾルシン量が減少することが知られている。しかしながら、この方法では、十数%のレベルまではモノマー含量を低減することができるが、それ以上低減することは難しく、また、接着性能を阻害する5核体以上の縮合物が多量に生成し、更に、5核体以上が増えることで、ノボラック型縮合物の水溶性が低下してしまうという問題があった。

【0012】

また、モノマー含量を低減する手段として、ノボラック型縮合物を生成させた後、レゾルシンのみが可溶なトルエン等の有機溶剤を同量又は数倍量仕込み、100℃近傍まで昇温して共沸蒸留後、静置することにより、ノボラック型縮合物を含む水溶液相と、レゾルシンモノマーや一部の低分子量レゾルシンホルムアルデヒド縮合物を含む有機溶媒相とを分離させ、該有機溶媒相をデカンテーションにより取り除き、更に蒸留により残留トルエンを留去する手段もある(特許文献1参照)。しかしながら、この方法で除去できるモノマー量は高々2%前後であり、モノマー含量を10%以下にするには、複雑な2段、3段の操作プロセスを繰り返す必要があり、ノボラック型縮合物の製造時間の大幅延長、製造装置の大規模化、複雑化が避けられなかった。また、モノマー含量が10%以下になると、有機溶剤による抽出効率が低下するため、抽出によるモノマー含量の低減には大きな障害があった。

【0013】

【特許文献1】国際公開第97/13818号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

上述のようにノボラック型縮合物中のレゾルシンモノマー量を低減することが難しいことに加え、本発明者らの知見によると、接着性能には主に2又は3核体が有効に作用しており、従来の技術で発煙量を低減するためにモノマー量を低減した場合、接着性能が低下する傾向がある。そのため、従来の技術で接着性能を維持しつつ、レゾルシンモノマー量を低減するためには、ラテックスの高性能化やDIP液自体の高濃度化といった複数の接着性向上手段を組み合わせる必要がある。

【0015】

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、接着性能を維持しつつ、レゾルシンモノマー量を低減して発煙性を大幅に抑制したゴム補強コード用接着剤液を提供することにある。また、本発明の他の目的は、該接着剤液でディップ処理した、ゴムとの十分な接着性を有するゴム補強用コードを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、分子量調節剤の存在下でレゾルシンとホルムアルデヒドとをノボラック化反応させて得られるレゾルシンホルムアルデヒド縮合物を添加したDIP液を用いて、ゴム補強用コードのディップ処理を行うことで、コードに付与される接着性能を維持しつつ、ディップ処理で発生する発煙量を大幅に減少できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0017】

即ち、本発明のゴム補強コード用接着剤液は、分子量調節剤の存在下、レゾルシンとホルムアルデヒドとを酸性触媒を使用し水中で反応させて得られ、未反応のレゾルシンモノマーの含有率が15質量%以下であるレゾルシンホルムアルデヒドノボラック型縮合物を含むことを特徴とする。ここで、本願において、レゾルシンホルムアルデヒドノボラック型縮合物とは、レゾルシンとホルムアルデヒドとのノボラック型縮合物であって、該縮合物中のレゾルシン核が10個以下で且つ分子量分布を有する多分子集合体をさすものとする。

【0018】

本発明のゴム補強コード用接着剤液の好適例においては、前記ノボラック型縮合物中の未反応レゾルシンモノマーの含有率が10質量%以下である。

【0019】

本発明のゴム補強コード用接着剤液の他の好適例においては、前記レゾルシンホルムアルデヒドノボラック型縮合物と、レゾルシンと、ホルムアルデヒドと、ラテックスとを含み、前記ノボラック型縮合物中の未反応レゾルシンモノマーの含有率が2~9質量%で、ディップ液全固形分中の前記ノボラック型縮合物の固形分の割合が25~50質量%である。

【0020】

本発明のゴム補強コード用接着剤液の他の好適例においては、前記分子量調節剤が陰イオンと陽イオンとからなる塩であって、前記陰イオンがホフマイスター順列において塩素イオン以上の水和性を有し、前記陽イオンが前記順列において一価の場合はナトリウムイオン以上、二価の場合はカルシウムイオン以上の水和性を有する。ここで、該分子量調節剤としては、塩化カルシウムが特に好ましい。

【0021】

また、前記酸性触媒としては、塩酸が特に好ましい。

【0022】

本発明のゴム補強コード用接着剤液の他の好適例においては、前記分子量調節剤の量が前記レゾルシンホルムアルデヒドノボラック型縮合物を得る際のレゾルシン1.0molに対して0.1~10.0molの範囲である。

【0023】

本発明のゴム補強コード用接着剤液の他の好適例においては、前記レゾルシンホルムアルデヒドノボラック型縮合物を得る際のホルムアルデヒドの反応量が前記レゾルシン1.0molに対して0.2~0.8molの範囲である。

10

20

30

40

50

【0024】

また、前記レゾルシンホルムアルデヒドノボラック型縮合物の合成における反応温度は、大気圧下において0~100℃の範囲が好ましい。

【0025】

前記レゾルシンホルムアルデヒドノボラック型縮合物は、分子量調節剤の存在下、レゾルシンとホルムアルデヒドとを酸性触媒を使用し水中で反応させて析出した縮合物をレゾルシン洗浄液で洗浄して得たものであるのが好ましい。ここで、前記レゾルシン洗浄液は、濃度が35~45質量%の塩化カルシウム水溶液であるのが好ましい。

【0026】

また、本発明のゴム補強用コードは、前記ゴム補強コード用接着剤液でディップ処理したことを特徴とする。

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、分子量調節剤の存在下でレゾルシンとホルムアルデヒドとをノボラック化反応させて得られるレゾルシンホルムアルデヒド縮合物を含んでなり、ゴム補強用コードのディップ処理での発煙量を大幅に減少でき、コードにゴムとの充分な接着力を付与できるゴム補強コード用接着剤液を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明のゴム補強コード用接着剤液は、分子量調節剤の存在下、レゾルシンとホルムアルデヒドとを酸性触媒を使用し水中で反応させて得られ、未反応のレゾルシンモノマーの含有率が15質量%以下であるレゾルシンホルムアルデヒドノボラック型縮合物を含むことを特徴とする。レゾルシンホルムアルデヒドノボラック型縮合物の生成に際し、分子量調節剤を用いることで、反応生成物（縮合物）の分子量を所望の大きさに調節することができる。そのため、未反応のレゾルシンモノマーの含有率を減じること、発煙性を抑制することができる。また、5核体以上の高分子量の縮合物の生成を抑制しつつ二核体及び三核体の割合を増やすことで、充分な接着力を確保することができる。

【0029】

上記レゾルシンホルムアルデヒドノボラック型縮合物（R F縮合物）中の未反応のレゾルシンモノマーの含有率は、15質量%以下であることが必要であり、10質量%以下が好ましく、2~9質量%の範囲がより好ましく、3~7質量%の範囲がより一層好ましい。縮合物中の未反応レゾルシンモノマーの含有率が15質量%を超えると、D I P処理工程において発煙量が多くなる。また、縮合物中の未反応レゾルシンモノマーの含有率が9質量%を超えると、D I P液中の上記R F縮合物の割合が高い場合に、発煙量が目視で目立つレベルになるため、環境保全対策が必要となる。一方、縮合物中の未反応レゾルシンモノマーの含有率が2質量%未満では、D I P処理での発煙量を十分に低減することができるものの、R F縮合物製造工程での作業性を維持するための物性コントロールが難しく、結果的にコスト高となるため現実的ではない。

【0030】

本発明のゴム補強コード用接着剤液においては、接着剤液（D I P液）中のR F縮合物の割合を減らすことで、未反応のレゾルシンの含有率を減らして、発煙量を更に低減することができるが、ゴムとの十分な接着力をコードに付与できなくなる。そのため、接着剤液の全固形分中のR F縮合物の固形分の割合が25~50質量%である必要があり、より高い接着力をコードに付与する観点からは、30~45質量%が好ましい。接着剤液の全固形分中のR F縮合物の固形分の割合が25質量%未満では、十分な接着力をコードに付与できず、50質量%を超えると、接着力の向上が見られず、高価なR F縮合物の使用量が増加してコスト高となる。

【0031】

上記R F縮合物は、レゾルシンとホルムアルデヒドとを酸性触媒の存在下で反応させて

得られる。ここで、生成物の流動性を確保するためには、縮合度が低いことが望ましく、縮合度を下げるためには、レゾルシンに対するホルムアルデヒドの使用量を少なくすることが有効である。生成物の縮合度合い分布は、レゾルシンとホルムアルデヒドとのモル比の関数として下記理論式(I)：

$$D = n \times P^{(n-1.0)} \times (1.0 - P)^{2.0} \quad \dots (I)$$

(式中、Dはレゾルシン1molに対してホルムアルデヒドPmol反応させた場合の分子中にn個のレゾルシン核を有する反応生成物の反応生成物全量に対する質量%を示す)で表すことができる。なお、nは反応生成物がレゾルシンの何量体であるかを示すため、縮合度の目安になる。上記式(I)は、レゾルシンとホルムアルデヒドとの酸性触媒下でのノボラック型の反応が完全に終了し、レゾルシン及びホルムアルデヒドが共に二官能分子であり、ホルムアルデヒドの2つの結合手がレゾルシンと結合しているものと仮定している。ここで、n=1の生成物は、未反応のレゾルシンを表すから、n=1の時のDは未反応レゾルシンの質量分率を示すことになる。式(I)を用いた計算結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

番号	データ種別	P	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6
1	計算値	0.193	0.65	0.25	0.07	0.02	0.01	0.00
2	計算値	0.291	0.50	0.29	0.13	0.05	0.02	0.01
3	計算値	0.387	0.38	0.29	0.17	0.09	0.04	0.02
4	計算値	0.584	0.17	0.20	0.18	0.14	0.10	0.07
5	実測値	0.387	0.31	0.30	0.16	0.13	0.09	0.00

【0033】

表1中、番号1、2、3、4は、式(I)でPとnの値を変えた場合のDの計算結果を示す。また、番号5は、後述する比較例1のGPCチャートから各成分のピーク面積を求めた実測値であり、番号3のデータとほぼ一致している。表1から明らかなように、縮合物を低分子化するには、ホルムアルデヒドのレゾルシンに対するモル比を下げる効果が効果的である。しかしながら、この場合、未反応のレゾルシンモノマーが多量に残存してしまい、該未反応レゾルシンモノマーは、コードの熱処理時に煙の核となるため、環境保全の観点から問題がある。

【0034】

これに対し、レゾルシンホルムアルデヒドノボラック型縮合物の生成に際し、分子量調節剤を用いることで、反応生成物(縮合物)の分子量を所望の大きさに調節することができ、レゾルシンモノマーの含有率を減じて、発煙性を抑制し、高分子量のノボラック型縮合物の生成を抑制して充分な接着性を確保することができる。この場合、未反応のレゾルシンモノマーの含有率を下げるために、蒸留、精製等の追加工程が不要であるため、製造コストの点でも利点がある。

【0035】

上記分子量調節剤は、レゾルシンホルムアルデヒド縮合物の分子量を調節する塩であり、該塩は、陽イオンと陰イオンとが電荷を中和する形で生じた化合物である。本発明で分子量調節剤として用いる塩は、陰イオンがホフマイスター順列において塩素イオン以上の水和性を有し、陽イオンが該ホフマイスター順列において一価の場合はナトリウムイオン以上、二価の場合はカルシウムイオン以上の水和性を有する。ここで、ホフマイスター順列とは、1888年にホフマイスターが発表した各イオンの水和性の程度を示す順列であり、具体的には、陰イオンにおいては、

クエン酸イオン>酒石酸イオン> SO_4^{2-} > CH_3COO^- > Cl^- > NO_3^- > I^- > SCN^-

10

20

30

40

50

であり、一方、陽イオンにおいては、

一価の場合： $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$

二価の場合： $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$

である。上記分子量調節剤として、より具体的には、クエン酸ナトリウム、クエン酸カルシウム、酒石酸ナトリウム、酒石酸カルシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カルシウム、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム等が挙げられる。これら分子量調節剤の中でも、効果及び取り扱い易さの点で、塩化カルシウムが好ましい。

【0036】

レゾルシンとホルムアルデヒドとを水中で反応させると、前述のように、レゾルシンとホルムアルデヒドとの量的な比率に応じてある確立で低分子から高分子までの生成物（縮合物）が得られる。しかし、反応系に上記分子量調節剤が存在すると、生成物が高分子になる過程で水に対する溶解度が急激に低下するので、反応が進行し生成物がある一定の分子量に達すると、該生成物は析出する。析出した生成物とホルムアルデヒドとの反応速度は、水中に未だ残存しているレゾルシンや析出しない程度に低分子量の縮合物とホルムアルデヒドとの反応速度よりも格段に遅いと考えるのが妥当である。従って、レゾルシンの二量体や三量体が析出するように分子量調節剤の種類と量を選択することで、これら二量体及び三量体が多量に含まれた生成物を得ることができる。なお、反応が進行するに従って、レゾルシンや析出しない程度に低分子量の縮合物の濃度が低下していくので、上記二量体や三量体の溶解度が上昇し、より高分子量の縮合物が析出するようになる。しかしながら、分子量調節剤の存在下で反応させた場合の方が、従来の方法で反応させた場合よりも高分子量縮合物の量が少ない。分子量調節剤の存在下で析出した反応生成物中の未反応レゾルシン量は非常に少なく、正確には、反応生成物中の未反応レゾルシン量は析出した生成物が含有する水分に溶解しているレゾルシンの量だけである。

【0037】

本発明において、分子量調節剤の量は、該分子量調節剤を無水塩として計算した場合、レゾルシンホルムアルデヒドノボラック型縮合物を得る際のレゾルシン1.0molに対して0.1~10.0molの範囲で、0.5~6.0molの範囲が好ましく、2.0~5.0molの範囲が更に好ましい。分子量調節剤の量がレゾルシン1.0molに対して0.1mol未満では、分子量を調節する効果が不十分で、10.0molを超えると、レゾルシン自体が温度を上げて溶解しなくなる。

【0038】

また、レゾルシンホルムアルデヒドノボラック型縮合物を得る際のホルムアルデヒドの量は、レゾルシン1.0molに対して0.2~0.8molの範囲で、0.3~0.7molの範囲が好ましい。ホルムアルデヒドの量がレゾルシン1.0molに対して0.2mol未満では、収量が少なく、0.8molを超えると、高分子側の生成物が多くなる。

【0039】

レゾルシンホルムアルデヒドノボラック型縮合物を得る際のレゾルシンの水に対する濃度は、5.0~50.0質量%の範囲で、10.0~30.0質量%の範囲が好ましい。レゾルシンの水に対する濃度が5.0質量%未満では、分子量調節の効果が小さいと共に、収量が少なく、50.0質量%を超えると、レゾルシンの溶解に温度を上げる必要があると共に、粘度が上昇するため好ましくない。

【0040】

上記酸性触媒としては、無機酸及び有機酸のいずれも使用できる。酸性触媒の中でも、使い易さの点で、塩酸が特に好ましい。酸性触媒の量は、レゾルシンホルムアルデヒドノボラック型縮合物を得る際のレゾルシン1.0molに対して0.0001~0.1molの範囲で、0.005~0.03molの範囲が好ましい。酸性触媒の量がレゾルシン1.0molに対して0.0001mol未満では、反応速度が遅すぎ、0.1molを超えると、反応速度が速くなりすぎ、反応生成物が飽和濃度に達した後、析出するまでにはある程度の時間を要するため、分子量の調節を充分に行うことができなくなる。

【0041】

レゾルシンホルムアルデヒドノボラック型縮合物を得る際の反応温度に関しては、レゾ

10

20

30

40

50

ルシンが溶解し、レゾルシンの二量体や三量体が析出する温度に設定することが重要である。該反応温度は、大気圧下の条件では、0~100℃の範囲に設定することが可能で、10~70℃の範囲が好ましい。反応温度が低いと、分子量調節剤の存在下ではレゾルシンが十分に溶解しないことがあり、反応温度が高いと、反応温度が速くなりすぎると共に、目的とする反応生成物が分子量調節剤の存在下でも析出しなくなる傾向がある。

【0042】

析出したノボラック型縮合物は、圧搾濾過等の方法で十分に反応母液を絞り出すのが望ましいが、完全に母液を除去することは難しいので、除去できなかった母液に含まれている未反応レゾルシンが残留する。ここで、更に未反応レゾルシンの量を減少させるには、レゾルシンは溶解するが、二量体や三量体が溶解しないレゾルシン洗浄液でノボラック型縮合物を洗浄すればよい。該レゾルシン洗浄液は、上記分子量調節剤を適当な濃度に調整した水溶液である。該レゾルシン洗浄液は、塩化カルシウムを用いる場合は、35~45質量%程度の濃度が好ましい。なお、除去した反応母液は、再度使用することができる。

【0043】

上記分子量調節剤は、反応生成物ケーキ中に含まれる反応母液或いはレゾルシン洗浄液の量に応じてノボラック型縮合物(反応生成物)中に残留する。用途によって、残存する分子量調節剤が問題となる場合は、通常公知の方法で分子量調節剤を除去すればよい。例えば、ノボラック型縮合物は溶解するが、分子量調節剤は溶解しない溶媒を用いる選択溶媒法、イオン交換法、イオン交換膜電気透析法、分子量調節剤の陽イオンと反応して不溶化する試薬を投入する沈殿法等がある。分子量調節剤が塩化カルシウムの場合、選択溶媒法に用いる溶媒としては2-ブタノン等を用いることができる。

【0044】

本発明のゴム補強コード用接着剤液は、上述したレゾルシンホルムアルデヒドノボラック型縮合物と、レゾルシンと、ホルムアルデヒドと、ラテックスとを含むのが好ましい。ここで、ラテックスとしては、ビニルピリジンラテックス(ビニルピリジン・スチレン・ブタジエン三元共重合体ラテックス)、スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス、天然ゴムラテックス等が挙げられる。これらラテックスは、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。上記レゾルシン(R)と、ホルムアルデヒド(F)とのモル比(R/F)は、 $0.3 \leq R/F$ (モル比) ≤ 1 の範囲で適宜調整でき、レゾルシン(R)及びホルムアルデヒド(F)の総量とラテックス(L)との質量比($R/F/L$)は、 $5\% \leq R/F/L$ (固形分質量比) $\leq 25\%$ の範囲で適宜調整できるが、この限りではない。また、上記ゴム補強コード用接着剤液には、水酸化ナトリウムやアンモニア等のアルカリ成分が通常添加される。これらアルカリ成分の添加量は、 $0.01\% \leq$ アルカリ添加量 (重量比) $\leq 10\%$ の範囲で適宜調整できるがこの限りではない。

【0045】

本発明のゴム補強用コードは、上述のゴム補強コード用接着剤液でディップ処理したことを特徴とする。本発明のゴム補強用コードは、上述の接着剤液をディップ液として用い、通常の方法でディップ処理を施してなる。具体的には、まず、コードをゴム補強コード用接着剤液に浸漬したり、接着剤液をハケ等で塗布したり、接着剤液をスプレーする等して接着剤液をコードに付着させる。次に、例えば、100~200℃の高温下で数十秒から数分間かけて乾燥し、更に200℃以上の高温下で数十秒から数分間かけてコードを緊張熱処理する。乾燥及び熱処理時の温度は、使用するコードの材質に応じて適宜設定することができる。上記緊張熱処理中にコードに寸法安定性が付与され、且つ生成する熱硬化性樹脂によってゴムとの接着性が付与される。上記コードの材質としては、特に制限はなく、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等の芳香族基を含むポリエステルが挙げられる。また、コードの熱り構造も特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0046】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0047】

まず、軟水、レゾルシン、ホルムアルデヒド37%水溶液及びビニルピリジンラテックスの混合液を25℃で24時間熟成し、RFL液を作製した。次に、レゾルシンホルムアルデヒドノボラック型縮合物と苛性ソーダ水溶液とをRFL液に混合してDIP液を作製した。なお、比較例1～2及び実施例1～4においては、表2に示す配合のDIP液を用いた。

【0048】

【表2】

	固形分量(質量%)
レゾルシン	4
ホルムアルデヒド	2
苛性ソーダ	4
ビニルピリジンラテックス	50
レゾルシンホルムアルデヒド縮合物	40

10

20

【0049】

次に、上記DIP液を用い、撚り構造1670dtex/2、上撚り数及び下撚り数各40回/10cmのポリエステル繊維コード生反を通常の方法でディップ処理した。なお、該生反の処理は、DIP液に浸漬した後、150℃で1.5分間乾燥後、直ちに240℃で2分間処理して行った。

【0050】

(比較例1)

温度計、撹拌機、還流冷却機及び滴下装置を備えた反応装置に、レゾルシン98.3質量部及び軟水72質量部を仕込み、室温で溶解させた後、106℃で撹拌しながら37%ホルムアルデヒド水溶液38質量部を0.5時間かけて滴下し、更に6時間撹拌を続けた。次に、該混合水溶液の2倍の質量のトルエンを仕込み、90℃まで昇温後、共沸蒸留で水溶液から水を留去し、共沸温度が106℃になるまで濃縮した。その後、106℃のまま60分間撹拌した後、5分間静置して、トルエン相と水相とを分離させた後、デカンテーションによりモノマー等を抽出しているトルエン相195質量部を取り除いた。更に蒸留によりトルエンを留去して、レゾルシンホルムアルデヒドノボラック型縮合物を作製した。得られたノボラック型縮合物を用い、表2に示した配合のDIP液を通常の方法で作製し、通常の処理機で3000mの長さの生反をディップ処理した。ディップ処理中、処理機から排出される発煙を観察し、また、処理したDIP反の接着力を測定した。下記に接着力及び発煙量の測定方法を、また、表3に結果を示す。

30

【0051】

(1) 接着力

JIS K6301に準拠してDIP反の接着力を測定し、比較例1を100として指数表示した。指数値が大きい程、接着力が強いことを示す。

40

【0052】

(2) 発煙量

工場の煙突を目視で観察し、3名の試験者が下記の基準で判定した。

S：全く見えない

A：ほとんど見えない（かすかに感じる）

B：注意深く見ると見える

C：よく見える

50

【0053】

(比較例2)

温度計、攪拌機、還流冷却機及び滴下装置を備えた反応装置に、レゾルシン98.3質量部及び軟水72質量部を仕込み、室温で溶解させた後、106℃で攪拌しながら37%ホルムアルデヒド水溶液38質量部を0.5時間かけて滴下し、更に6時間攪拌を続けた。次に、該混合水溶液の2倍の質量のトルエンを仕込み、90℃まで昇温後、共沸蒸留で水溶液から水を留去し、共沸温度が106℃になるまで濃縮した。その後、106℃のまま60分間攪拌した後、5分間静置して、トルエン相と水相とを分離させた後、デカンテーションによりモノマー等を抽出しているトルエン相195質量部を取り除いた。その後、再度、混合水溶液の2倍の質量のトルエンを仕込み、比較例1と同様の抽出を3回繰り返した後、蒸留によりトルエンを留去して、レゾルシンホルムアルデヒドノボラック型縮合物を作製した。得られたノボラック型縮合物を用い、表2に示した配合のDIP液を通常の方法で作製し、通常の処理機で3000mの長さの生反をディップ処理した。結果を表3に示す。なお、抽出を4回繰り返したため、レゾルシンモノマーが減少し、発煙量も減少したが、接着力も低下した。接着力の低下の原因としては、抽出を繰り返したことにより、接着の阻害物質となる5核体成分が多くなったことが考えられる。

【0054】

(実施例1)

反応釜中で無水塩化カルシウム213.80kgを蒸留水332.25kgに溶解させ、該水溶液にレゾルシン78.75kg及び触媒としての36%塩酸0.9kgを投入した。該溶液を70℃まで加熱して均一な溶液とした後、50℃まで冷却し、該温度で攪拌しながら37%ホルムアルデヒド水溶液33.0kgを5時間かけて滴下し、更に1時間攪拌した。この例では、レゾルシン1.0molに対してホルムアルデヒド0.584molを投入したことになる。反応釜中には、反応生成物ケーキが多量に析出していた。混合液を常温まで冷却した後、濾過して反応母液を除去した。次に、39.0%の塩化カルシウム水溶液500.0kgに反応生成物ケーキを投入し、50℃で1時間攪拌した。その後、直ちに濾過して洗浄液を除去した。更に、反応生成物を減圧乾燥した後、300kgの2-ブタノンに溶解させ、析出した塩化カルシウムを除去した。再び、減圧蒸留して2-ブタノンを除去した。得られた反応生成物は83.0kgであった。反応生成物は、50℃で完全に等量の水に溶解し、常温まで冷却しても析出しなかった。このことから、反応生成物が比較的低分子量の成分で構成されていることが分かる。

【0055】

更に、本例で得られた反応生成物を精密に分析するためにGPCで分析した。測定条件を下記に、測定結果を図1に示す。

液体：テトラヒドロフラン

流速：1mL/min

カラム：shodex KF-6+shodex KF-803+shodex KF-802

温度：40℃

サンプル注入量：50 μ L

なお、shodex KF-6、shodex KF-803及びshodex KF-802は商品名であり、また、分子量の校正には標準ポリスチレンを用いた。

【0056】

図1中、横軸が相対分子量（標準ポリスチレン換算）で、縦軸が応答値を示し、各ピーク成分の添え字は、各ピークの積分値と各ピーク成分の割合（%）を示している。なお、図中、一番左のピークが未反応のレゾルシンのピークであることを、レゾルシン単体をGPCで分析することで確認した。図1から、未反応レゾルシン含量が少なく且つ低分子量成分が豊富なレゾルシンホルムアルデヒド縮合物が得られたことが分かる。

【0057】

また、得られた反応生成物（ノボラック型縮合物）を用い、表2に示した配合のDIP液を通常の方法で作製し、通常の処理機で3000mの長さの生反をディップ処理した。結果を表3に示す。

10

20

30

40

50

【0058】

(実施例2)

反応釜中で無水塩化カルシウム122.18kgを蒸留水191.13kgに溶解させ、該水溶液にレゾルシン39.25kg及び触媒としての36%塩酸0.9kgを投入した。該溶液を80℃まで加熱して均一な溶液とした後、45℃まで冷却し、該温度で攪拌しながらレゾルシン1.0molに対して0.625molに相当する37%ホルムアルデヒド水溶液18.08kgを一度に投入した。次に攪拌を停止した。液温は、反応熱によって68℃まで上昇した。そして、2時間後には多量の白色沈殿が生成し、更に、液温が30℃まで低下した後、吸引濾過した。得られた白色沈殿を2-ブタノン50kgに加え、攪拌しながら溶解させた。反応釜内の液は2相に分離し、上相に生成物の2-ブタノン溶液相、下相に塩化カルシウム水溶液相が現れ、下相の水相を吸引除去した。残った2-ブタノン相に蒸留水15.0kgを添加し、加熱して2-ブタノンを蒸留した。液は最初は濁っていたが2-ブタノンが除去されるにつれ透明になり、50.84kgの水溶液が得られた。生成物の濃度が78.26%であったので、蒸留水を加えて50.0%に調整した。実施例1と同様にGPCで分析した結果、反応生成物中の未反応レゾルシン量は6.59質量%であり、非常に少ないことが分かった。また、得られた反応生成物（ノボラック型縮合物）を用い、表2に示した配合のDIP液を通常の方法で作製し、通常の処理機で3000mの長さの生反をディップ処理した。結果を表3に示す。

【0059】

(実施例3)

無水塩化カルシウムの代わりに塩化ナトリウム47.78kgを使用した以外は、実施例2と同様にしてノボラック型縮合物を合成した。得られた縮合物中の未反応レゾルシン量は、7.88質量%であり、実施例2より多少多いもの、従来の方法と比較すれば非常に少なかった。また、得られたノボラック型縮合物を用い、表2に示した配合のDIP液を通常の方法で作製し、通常の処理機で3000mの長さの生反をディップ処理した。結果を表3に示す。

【0060】

(実施例4)

実施例2の無水塩化カルシウムの量を116.07kgに減量し、37%ホルムアルデヒド水溶液の量を16.63kgに減量した以外は、実施例2と同様にしてノボラック型縮合物を合成した。この例では、レゾルシン1.0molに対するホルムアルデヒドの量は0.575molである。得られた縮合物中の未反応レゾルシン量は、10.40質量%であり、実施例3より多少多いもの、従来の方法と比較すれば非常に少なかった。また、得られたノボラック型縮合物を用い、表2に示した配合のDIP液を通常の方法で作製し、通常の処理機で3000mの長さの生反をディップ処理した。結果を表3に示す。

【0061】

【表3】

		比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
縮合物内容	製法	従来製法		分子量調節剤使用			
	レゾルシンモノマー(質量%)	20	10	3.2	6.6	7.9	10.4
評価結果	接着力(指数)	100	75	102	100	105	100
	発煙量	3名がC	3名がB	3名がS	1名がS 2名がA	2名がA 1名がB	3名がB

【0062】

表3から、分子量調節剤の存在下で調製した実施例のノボラック型縮合物を含む接着剤液でディップ処理を施すことで、コードに十分な接着力を付与しつつ、発煙量を低減できることが分かる。

10

20

30

40

50

【0063】

(実施例5～7及び比較例3～4)

表4に示す配合内容のDIP液を調製し、該DIP液を用い、撚り構造1670dtex/2、上撚り数及び下撚り数各40回/10cmのPET繊維コードを通常の方法でディップ処理した。なお、具体的には、DIP液に浸漬後、150℃で1.5分間乾燥し、直ちに240℃で2分間熱処理して、タイヤ用コードを作製した。次に、上記と同様にしてDIPコードの接着力及び発煙量を評価した。結果を表4に示す。なお、実施例5で用いたRF縮合物（レゾルシンホルムアルデヒド縮合物）は、実施例1で合成した縮合物であり、実施例6で用いたRF縮合物は、実施例2で合成した縮合物であり、実施例7で用いたRF縮合物は、実施例3で合成した縮合物であり、比較例3及び4で用いたRF縮合物は、比較例1で合成した縮合物である。

【0064】

【表4】

		実施例5	実施例6	実施例7	比較例3	比較例4
配合内容 (固形分質量%)	レゾルシン	4	4	4	4	4
	ホルムアルデヒド	2	1	1	2	1
	アンモニア	4	—	—	4	—
	苛性ソーダ	—	1	1	—	1
	ビニルピリジンラテックス	45	59	44	50	74
	RF縮合物	45	35	50	40	20
縮合物内容	製法	分子量調節剤使用			従来製法	
	レゾルシンモノマー(質量%)	3.2	6.6	7.9	20	20
評価結果	接着力(指数)	102	100	105	100	70
	発煙量	3名がS	1名がS 2名がA	2名がA 1名がB	3名がC	1名がA 2名がB

【0065】

表4から、分子量調節剤の存在下で調製したレゾルシンホルムアルデヒドノボラック型縮合物を含む実施例の接着剤液でディップ処理を施すことで、コードに十分な接着力を付与しつつ、発煙量を低減できることが分かる。なお、比較例4から、レゾルシンホルムアルデヒド縮合物の含有率が低下させることで、発煙量を抑制できるものの、接着力が大きく低下してしまうことが分かる。

【図面の簡単な説明】

【0066】

【図1】実施例1で合成したノボラック型縮合物のGPCチャートである。

【図 1】

